Beitrag

zur

Kenntnis der Nitrosobasen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Hermann Apitzsch
aus Görlitz.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1894.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1895.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Otto Fischer für die mir bei dieser Arbeit in reichem Masse zu teil gewordne Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0156

Beitrag zur Kenntnis der Nitrosobasen.

Im Jahre 1864 hatte Peter Griess[1]) in den Philos. Transactions III 1864 eine Abhandlung veröffentlicht, in der er betreff der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Äthylanilin in salpetersaurer Lösung die Gleichung aufstellte:

$$\underset{\text{salpeters. Äthylanilin.}}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}N,NHO_3} + NHO_2 = \underset{\text{Salpetersäure-Diazobenzol.}}{C_6H_4N_2NO_3H} + C_2H_6O + H_2O,$$

Zehn Jahre später teilte Peter Griess[2]) mit, dass die angegebene Reaktion nur bei einem geringen Teile des angewandten Äthylanilins vor sich gehe, dass vielmehr ein Körper entstehe, dem, analog dem von Geuther und Kreutzhage dargestellten Nitrosodiäthylamin, die Formel $\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\NO\end{matrix}\Big\}N$ Nitrosoäthylanilin zukomme.

Noch in demselben Jahre veröffentlichte Adolf Bayer und H. Caro eine Abhandlung „über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dimethylanilin". Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aminbasen war bisher, wie Bayer am Beginn seiner Abhandlung zusammenfasst, folgendes bekannt:

1) Die primären Basen der Fettgruppe liefern die entsprechenden Hydroxylderivate, die der aromati-

[1]) Philos. Transactions III 1864.
[2]) B. 7, 218.

tischen Reihe Diazokörper oder Abkömmlinge derselben.

2) Die sekundären Basen der Fettgruppe geben Nitrosoderivate, in denen die Nitrosogruppe mit dem Stickstoff in Verbindung steht, von den sekundären Basen der Benzolreihe hat Griess vor kurzem beim Äthylanilin die Bildung des entsprechenden Nitrosoäthylanilin kennen gelehrt.

3) Die tertiären Basen der Fettreihe geben keine Verbindung, wenigstens üben Triäthylamin und salpetrigsaures Kali in der Kälte keine Wirkung auf einander aus, in der Wärme entsteht Nitrosodiäthylamin (cf. Jahresberichte 1866, Geuther, S. 415).

Bayer erwartete, dass analog salpetrige Säure auf Dimethylanilin entweder gar nicht oder unter Bildung von Nitrosomethylanilin einwirken werde.

Wie aber schon Caro vor längerer Zeit beobachtet hatte, erhielten die beiden Forscher einen Körper von basischem Charakter: das Nitrosodimethylanilin. Durch Spalten der Verbindung erhielten Bayer und Caro eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_4(NO)OH$, die sie als Nitrosophenol ansprachen und Dimethylamin. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Nitrosophenol beim Erwärmen unter Entwicklung eines Geruches nach Chinon, woraus Bayer schloss, dass die Nitrosogruppe in der Hydrochinonstellung stehe, entsprechend der Nitrogruppe in dem farblosen Isonitrophenol. In letzteres führten Bayer und Caro das Nitrosophenol über durch Oxydation mittelst concentrierter Salpetersäure resp. Ferricyankalium, durch Reduktion in Amidophenol. „Dennoch verhält sich, sagt Bayer, das Nitrosophenol wie die einzigen mit Sicherheit bekannten Nitrosoverbindungen, in denen NO an Kohlenstoff gebunden ist, nämlich wie die von dem einen von uns beschriebenen Violursäure und

Nitrosomalonsäure. In der That geht die Violursäure (Nitrosomalonylharnstoff) durch Behandeln mit Salpetersäure in Diliturs äure (Nitromalonylharnstoff) und durch Reduktion in Uramil (Amidomalonylharnstoff) über.“

Unter Bayers Leitung wurden bald eine grössere Anzahl aromatischer Nitrosoverbindungen entdeckt und untersucht, und das Streben Bayers ging dahin nun auch zu den einfachsten Gliedern dem Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin zu gelangen. Der Versuch durch direkte Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzol zum Nitrosobenzol zu gelangen, war ohne Erfolg. Bessere Resultate erzielte Bayer[1]) dadurch, dass er Nitrosylbromid auf Quecksilberphenyl resp. Quecksilbernaphtyl einwirken liess. Der Vorgang entsprach der Gleichung:

$$Hg(C_6H_5)_2 + NOBr = HgC_6H_5Br + C_6H_5(NO).$$

Das Studium dieser beiden interessanten Nitrosoverbindungen wurde vorläufig von Bayer nicht weiter fortgesetzt, doch war es Bayer gelungen trotz mancher experimenteller Schwierigkeiten das Nitrosonaphtalin analysenrein darzustellen.

Bald erschien eine Folge von Abhandlungen[2]) über aromatitche Nitrososubstitutionsprodukte, deren jetzt unter Bayers Leitung verschiedene untersucht wurden. So beschäftigte sich Conrad Schraube eingehend mit der Untersuchung des Nitrosodimethylanilins, dessen Salze, Additionsprodukte, Reduktions- und Oxydationsprodukte er darstellte.

Adolf Kopp[3]) untersuchte das Nitrosodiäthylanilin, Edmund ter Meer das Nitrosophenol, F. Fuchs das Nitrosonapthol, Alb. Fitz das Binitrosoresorcin, Robert Schiff das Nitrosothymol. Alle diese Körper

[1]) B. 7, 1638.
[2]) B. 8, 615.
[3]) B. 8, 621.

zeigten dasselbe Verhalten durch Oxydation in Nitrokörper durch Reduktion in Amidokörper überzugehen. In anderer Beziehung zeigten sie Verschiedenheiten. So unterscheidet sich vor allem das Binitrosoresorcin von den andern genannten Körpern dadurch, dass es bei der Oxydation mit Salpetersäure stets Trinitroresorcin giebt, Kaliumpermanganat und Ferricyankalium zerstören es völlig; die Reduktion hingegen gelingt. Zahlreiche Versuche andere Derivate des Binitrosoresorcins darzustellen, misslangen. Die Produkte waren meist dunkle, schmierige Harze.

Das Nitrosodimethylanilin dagegen zeigt eine grosse Neigung Additionsprodukte mit andern Körpern wie Anilin, p-Toluidin, Phenol, Silbernitrat zu bilden, ebenso das Nitrosodiäthylanilin.

Ebenso zeigte sich das Nitrosophenol sehr reaktionsfähig. Das Nitrosonaphtol konnte Fuchs in zwei isomeren Formen darstellen, welche beide die oben angeführten allgemeinen Eigenschaften zeigten. Die beiden Isomeren stellten einen weissen und einen gelben Körper dar. Die weiteren Untersuchungen Fuchss brachten interessante Aufschlüsse über das Verhalten des Nitrosonaphtols gegen aromatische Basen. Beim Zusammenbringen von Nitrosonaphtol mit Anilin in Alkohol erhielt Fuchs einen unbeständigen Körper, den er als Salz oder Additionsprodukt ansprach.

Ganz anders verlief dagegen die Reaktion in essigsaurer Lösung; Fuchs erhielt dabei verschiedne Verbindungen, deren Konstitution jedoch nicht sofort festgestellt werden konnte. Ebenso kompliziert schien die Reaktion bei Anwendung von essigsaurem p-Toluidin zu sein. Die gleichen Reaktionen wie Nitrosonaphtol zeigten auch die Äther desselben.

C. Kimisch[1]) beschäftigte sich zur selben Zeit

[1]) B. 8, 1026.

mit den analogen Reaktionen des Nitrosophenols. Dabei zeigte sich, dass neben andern Reaktionen auch die Bildung von Oxyazobenzol vor sich geht.

Ferner erhielt Kimisch einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{36}H_{29}N_5O$. Kimisch stellte für den einen Teil der Reaktion, d. h. für die Bildung des Oxyazobenzols die Gleichung auf:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix} + C_6H_5NH_2 = C_6H_4\begin{matrix}NH\\OH\end{matrix}C_6H_5 + H_2O.$$

Die Bildung des Körpers von der Zusammensetzung $C_{36}H_{29}N_5O$ entsprach der Gleichung:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix} + 4\,C_6H_5NH_2 = C_{36}H_{29}N_5O + NH_3 + 3H_2O.$$

Der eben angeführten Gleichung entsprach die von Fuchs entdeckte Einwirkung von Nitrosonaphtol auf essigsaures Anilin nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix} + 2\,C_6H_5NH_2 = C_{22}H_{16}N_2O + NH_3 + H_2O.$$

Den Körper $C_{36}H_{29}N_5O$ sprach Kimisch als Azophenin an, es gelang ihm auch das Azophenin des Paratoluidins darzustellen, wobei ebenso wie beim Anilin auch das entsprechende Oxyazobenzoltoluol entstand.

Einen neuen interessanten Beitrag zur Kenntnis der Nitrosoverbindungen brachte bald darauf C. Jaeger[1]), indem er Nitrosophenyl mittelst schmelzenden Kalis in Azophenol überführte, was mit Hülfe andrer Reduktionsmittel nicht gelungen war.

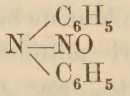
Mit Ausnahme einiger schon 1866 und 1873 von W. Heintz untersuchter NO-Körper (der Nitrosodiglycolamidsäure und der Nitrosodidenlactamidsäure) waren bisher nur die Einwirkungsprodukte der salpetrigen Säure auf sekundäre Amine mit vorwiegend basischen Charakter untersucht worden. O. Fischer unterzog

[1]) B. 8. 1499.

jetzt der Einwirkung der salpetrigen Säure, solche „Körper, bei denen der basische Charakter durch den Eintritt saurer Radikale zurückgedrängt ist, wie z. B. beim Acetanilid.“ O. Fischer[1]) erhielt das Nitrosoacetanilid, oder wie er es nach der indessen von Witt vorgeschlagenen Nomenklatur nannte, Acetylphenylnitrosamin, einen sehr unbeständigen Körper, dessen Nitrosogruppe sehr leicht abgespalten wurde. Im übrigen kam O. Fischer zu dem Resultat, dass sich „Acetanilid den übrigen sekundären Aminen in seinem Verhalten gegen salpetrige Säure anschliesst, dass jedoch die mehr oder weniger ausgeprägte Basicität auf die Beständigkeit der aus sekundären Aminen entstehenden Nitrosamine von Einfluss zu sein scheint“.

Die weiteren Versuche O. Fischers zeigten dann, dass man bei den Aniliden der Fettsäurereihe diese Reaktion verallgemeinern kann, dass dagegen Benzanilid diese Reaktion nicht giebt.

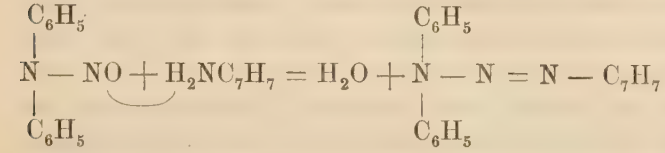
Ungefähr in dieselbe Zeit fallen Arbeiten Otto N. Witts über aromatische Nitrosamine. Bei der Einwirkung von reinem Äthylsalpetrigester auf Diphenylamin erhielt der genannte Forscher einen Körper, dessen Analyse und sonstige Reaktionen keinen Zweifel darüber liessen, dass ihm die Konstitution

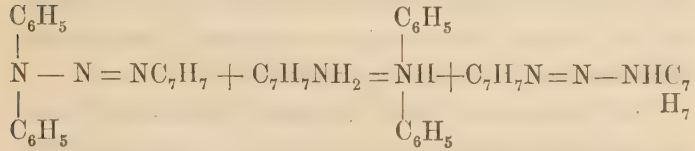


zukommt. Dieser Körper ist völlig analog dem schon anfangs erwähnten von Geuther und Kreutzhage[2]) dargestellten Nitrosobiäthylin. Zum Unterschied von den Nitrosoverbindungen, deren NO-Gruppe an Kohlenstoff gebunden ist, bezeichnete Witt den vorliegenden Körper als Nitrosamin. Zunächst untersuchte Witt

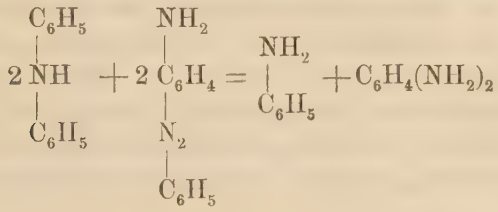
[1]) B. 8, 857.
[2]) Annal. Ch. Ph. 128, 151.

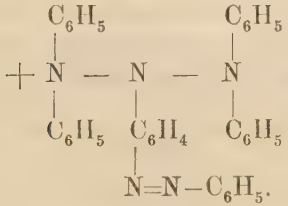
die Einwirkung primärer Amine auf das Diphenylnitrosamin. Witt[1]) erhielt hierbei Diazoamidokörper neben Amidoazokörpern. Die Reaktion verlief nach den beiden Gleichungen:





Ausserdem erhielt Witt noch einen neuen Körper, indem 2 Mol. Diphenylamin und 1 Mol. Amidoazobenzol unter Reduktion eines zweiten Mol. Amidoazobenzol reagierten. Witt stellte dafür die Gleichung auf:





Diesen komplizierten Körper, den Witt erhielt, indem er 10 g Amidoazobenzol, 10 g Diphenylamin,

[1]) B. 10, 1309.

10 g salzsaures Anilin und 200 g Anilin erhitzte, sprach Witt[1]) als Triazokörper an.

Bei der Einwirkung von reinem Äthylnitrit auf sekundäre Basen war Witt, wie schon gesagt, zu sogenannten Nitrosaminen gelangt, während rohes Äthylnitrit kompliziertere Körper gab, für die Witt keine stimmenden Formeln fand.

Im Verlauf seiner weiteren Untersuchungen fand nun Witt, dass dies daher kam, dass freie Salpetersäure auf die schon gebildeten Nitrosamine einwirkte und so nitrierte Nitrosamine entstanden, die er auch als solche zu identifizieren vermochte.

Im Laufe der Zeit wurden jetzt immer neue Nitrosoverbindungen bekannt sowohl in der aliphatischen wie in der aromatischen Reihe. Von besonderer Wichtigkeit für die Erkennung der Konstitution der Nitrosoverbindungen waren die Arbeiten Victor Meyers und seiner Schüler. Victor Meyer kam nämlich im Verlauf seines Studiums der Einwirkungsprodukte der salpetrigen Säure auf Ketone etc. zu dem Resultat, dass in vielen Fällen, in denen man es scheinbar mit echten Nitrosoverbindungen zu thun habe, vielmehr Körper vorliegen, welche eine Oximidgruppe (NOH) enthalten. Meyer bezeichnete sie als Isonitrosokörper.

So kam Meyer unter anderem zum dem Schluss, dass die von Bayer dargestellte Nitrosomalonsäure vielmehr als eine Isonitrosoverbindung, als das Oxim der Mesoxalsäure

zu betrachten sei.

---

[1]) B. 10, 1311.

Meyer[1]) begründete diese Ansicht damit, dass er aus Mesoxalsäure und Hydroxylamin eine Säure erhielt, die er mit der sogenannten Nitrosomalonsäure Bayers identifizierte. „Die salpetrige Säure erzeugt nur dann wahre Nitrosokörper, wenn sie auf die Gruppe CH wirkt, hingegen, wirkt die salpetrige Säure auf die Gruppe CH_2, so entstehen Isonitrosoverbindungen bezw. die Gruppe C = NOH, analog der Wirkung der salpetrigen Säure auf NH_2- und NH-Verbindungen.“ Mit primären Aminen entstehen Diazokörper, mit sekundären Nitrosamine.[2])

Eine für die Kenntnis der Nitrosokörper höchst wichtige Entdeckung machten im Jahre 1886 Otto Fischer und E. Hepp.[3])

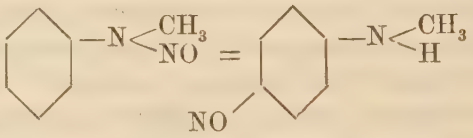
Durch die Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Nitrosamine erhielten O. Fischer und E. Hepp Verbindungen, welche dem von Bayer und Caro[4]) entdeckten p-Nitrosodimethylanilin völlig analog waren. So wurde aus Monomethylphenylnitrosamin mit alkoholischer Salzsäure ein Körper erhalten, der als das salzsaure Salz des p-Nitrosomonomethylanilin angesprochen wurde, ebenso entstanden aus Monoäthylphenylnitrosamin, bezw. Monoäthylorthotolylnitrosamin, bezw. Diphenylnitrosamin ein p-Nitrosomonoäthylanilin, bezw. p-Nitrosomonoäthylorthotoluidin, bezw. p-Nitrosodiphenylamin.

Die neuen Verbindungen sind auch in physikalischer Beziehung dem p-Nitrosodimethylanilin ähnlich. Der Bildungsprozess der Körper z. B. des p-Nitrosomonoäthylanilins verläuft nach der Erklärung von O. Fischer und E. Hepp in der Weise, dass sich die NO-Gruppe

---

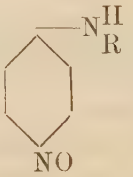
[1]) B. 16, 608.
[2]) B. 15 und 16.
[3]) B. 19, 2991.
[4]) B. 7, 963.

vom Stickstoff des Methylphenylnitrosamins löst und in den Kern wandert:



Verläuft die Reaktion in dieser Weise, so muss das p-Nitrosomethylanilin die Eigenschaften einer sekundären Base besitzen. Und in der That giebt der Körper mit salpetriger Säure wieder ein Nitrosamin, das als p-Nitrosomonomethylphenylnitrosamin sowohl durch die Analyse wie auch durch die Liebermannsche Reaktion bestätigt wurde.

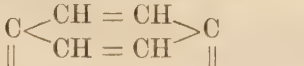
Die oben angeführten Nitrosobasen waren aus der wässrigen Lösung ihrer salzsauren Salze durch Behandeln mit Sodalösung dargestellt worden. Die Basen waren in verdünntem Alkali löslich und liessen sich aus diesen Lösungen mittelst Kohlensäure wieder ausfällen. Es gelang nun O. Fischer und E. Hepp die Natriumverbindungen der Nitrosobasen darzustellen dadurch, dass die alkoholische Lösung der Basen mit alkoholischer Natronlauge resp. der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzt wurden. Dabei schieden sich die entsprechenden Natriumsalze den Basen aus. Wenn nun den Nitrosobasen der Typus



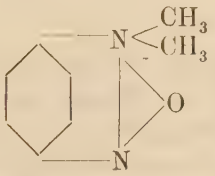
zukommt, wie Bayer und Caro es annahmen, so war das Vorhandensein der Natriumverbindungen an die saure Eigenschaft des Imidwasserstoffs gebunden. Otto Fischer und Hepp fanden nun im Gegensatz hierzu,

dass metallisches Natrium auf eine ätherische Lösung der Nitrosobasen selbst bei mehrstündigem Kochen kaum einwirkt, also die saure Eigenschaft des Imidwasserstoffatoms war sehr in Frage gestellt.

Auf Grund verschiedner Arbeiten über Nitrosophenole hat nun H. Goldschmidt[1]) für die Nitrosophenole die Chinonoximformel als wahrscheinlich aufgestellt. Da nun aber das p-Nitrosodimethylanilin wie auch die übrigen Nitrosobasen durch Kochen mit Natronlauge in Dimethylamin etc. und Nitrosophenole gespalten werden, so wurde analog dem Nitrosophenol auch für genannte Base die Chinonformel[2])



aufgestellt. Mit dieser Formel, resp. nach der alten Chinonformel



liessen sich die Natriumverbindungen nach O. Fischer in der Weise erklären, dass z. B. „das Natriumnitrosomonomethylanilin durch Addition von Natronlauge unter Lösung einer Bindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff entstanden zu denken ist".

Im Band 277 der Liebigschen Annalen der Chemie erschien nun eine Arbeit „Über die Äther des Chinonoxims (p-Nitrosophenols)" von J. L. Bridge[3]).

Wie schon der Titel der Arbeit zeigt, vertritt Bridge die Ansicht, dass das Nitrosophenol identisch

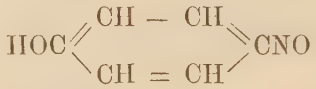
[1]) B. 17, 213 und 801.

[2]) Roscoe-Schorlemmer. Ausführliches Lehrbuch der Chemie IV. Band, II. Teil S. 182.

[3]) Annal. 277 S. 79.

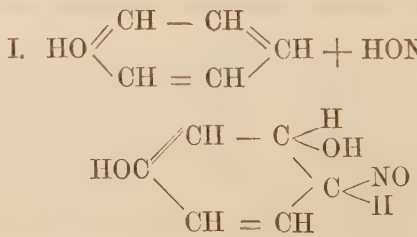
mit Chinonoxim ist. Er knüpft bei seinen Erwägungen an an die schon erwähnte Ansicht Victor Meyers, dass Verbindungen mit einer an Kohlenstoff gebundnen Nitrosogruppe überhaupt nicht existensfähig seien.

Wallach[1]) habe nun in seinen Arbeiten über die Terpengruppe sowohl wahre Nitrosokörper wie auch Isonitrosokörper isoliert, und zwar erhielte man nach Wallach in allen Fällen, in denen die Gruppe NO an ein Kohlenstoffatom tritt, welches bereits Wasserstoff trägt, Verbindungen mit der Gruppe –NOH. Ist jedoch am Kohlenstoff kein Wasserstoff mehr gebunden, so sei bei Eintritt der NO-Gruppe eine Umlagerung in =NOH nicht mehr möglich. Demnach müsse das Nitrosophenol wirklich die Konstitution



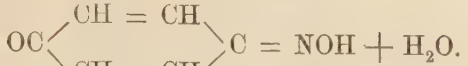
besitzen.

Im Gegensatz hierzu sagt nun Bridge, dass man sich den Vorgang der Bildung des Nitrosophenols aus Phenol und salpetriger Säure nicht als eine einfache Wasserabspaltung vorstellen dürfe. Vielmehr trete, wie Nef[2]) in seiner Arbeit über 1,3-Diketone bewiesen habe, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol (resp. Acetessigäther) zunächst Addition ein:

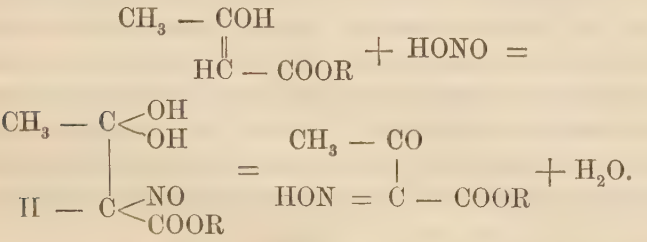


[1]) B. 24, 1547.
[2]) Lieb. Annal. 277 S. 59.

Letzteres lagere sich um in:



II. Beim Acetessigäther trete folgende Addition und Umlagerung ein:

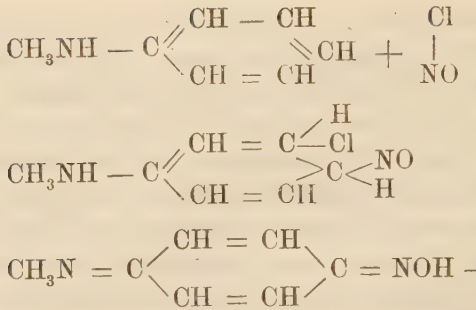


Die zunächst entstandnen Additionsprodukte enthielten die NO-Gruppe an einem mit Wasserstoff verbundnen Kohlenstoff und deshalb trete sofort Umlagerung in die Isonitrosogruppe ein.

Bridge schliesst hieraus, dass Nitrosophenol identisch mit Chinonoxim sein muss. Bridge führt sodann die Resultate der Arbeiten von H. Goldschmidt[1])[2]) über Nitrosophenol sowie über α-Nitroso-β-naphtol und β-Nitroso-α-naphtol an.

Goldschmidt habe nachgewiesen, dass α-Nitroso-β-naphtol und β-Nitroso-α-naphtol Oxime des β-Naphtochinons sei, weil erstens beide Verbindungen beim Behandeln mit Hydroxylamin Dioximanhydrid geben, zweitens geben die aus den Silbersalzen mittelst Jodalkyl dargestellten Äther bei der Reduktion Amidonaphtole, weshalb die eingeführten Gruppen nicht in der Form von Phenoläthern vorhanden sein könnten und drittens gäbe β-Naphtochinon mit α-Methylhydroxylamin eine Verbindung

[1]) B. 17, 801.
[2]) B. 18, 571 und 2224.



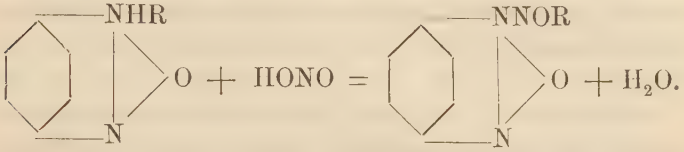
Nach Bridge wären mithin Nitrosoverbindungen vom Typus des p-Nitrosomonomethylanilin keine sekundären Basen, sondern Imidochinonoxime resp, Alkylimidochinonoxime.

Auf Veranlassung des Herrn Professor O. Fischer habe ich es nun versucht, Beiträge beizubringen, dass diese von O. Fischer und E. Hepp erhaltenen Nitrosobasen sekundärer Natur sind und nicht wie Bridge behauptet, als Alkylimidochinonoxime aufzufassen sind.

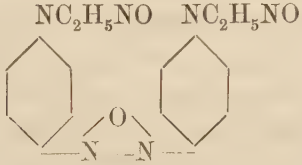
Was nun erstens die Bildung des p-Nitrosomonoäthylanilins aus Monoäthylphenylnitrosamin mittelst alkoholischer Salzsäure anbetrifft, so möchte ich bemerken, dass stets ein Drittel des angewandten Äthylanilins in Gestalt seines salzsauren Salzes abgeschieden wurde. Es dürfte sich diese Erscheinung unschwer daraus erklären lassen, dass die Einwirkung der alkoholischen Salzsäure momentan eine sehr heftige ist, und dass daher, da ja das salzsaure Salz der Nitrosobase überhaupt nicht sehr beständig ist, leicht die NO-Gruppe als Nitrosylchlorid abgespalten und so das Äthylanilin regeneriert wird. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit sich gleichsam beruhigt hat, liegt kein Grund mehr für jene Abspaltung vor, und man erhält das salzsaure Salz der Nitrosobase.

Ein Beweis dafür, dass die Nitrosoverbindungen von dem Typus des p-Nitrosomonoäthylanilins in der

That sekundäre Basen sind, liegt in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure. Diese giebt, wie vorauszusehen, mit den Nitrosobasen vom obigen Typus Nitrosamine nach der Gleichung:



Die Bildung dieser Nitrosonitrosamine ist bereits von O. Fischer und E. Hepp[1]) beschrieben. Hiernach habe ich das p-Nitrosomonoäthylphenylnitrosamin dargestellt. Leider ist es mir nicht gelungen, aus diesem Körper mittelst Reduktion zu einem Hydrazin zu gelangen, dann wäre der Beweis geliefert gewesen, dass die zweite NO-Gruppe an dem Stickstoff sitzt, also die Nitrosobasen sekundäre Basen sind. Hingegen erhielt ich mittelst Natriumamalgam einen Azoxykörper. Derselbe giebt die Liebermannsche Nitrosoreaktion, seine Analyse und Molekulargewichtsbestimmung führen zu der Formel:



Beim Einwirken von Reduktionsmitteln (Schwefelwasserstoff) liess sich aus dem Nitrosoäthylanilin Äthylparaphenylendiamin erhalten, welches als solches nach seinem Verhalten gegen Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff (blaue Farbstoffbildung) erkannt wurde.

Ferner lassen sich die Nitrosobasen vom Typus des p-Nitrosoäthylanilins als sekundäre Basen charakterisieren nach ihrem Verhalten gegen Diphenylmetaphenylendiamin. Mit diesem Körper liessen sich aus den Nitrosobasen

[1]) B. 19, 2991.

der Naphtalingruppe Rosindulinfarbstoffe, aus denen der Benzolgruppe Indulinfarbstoffe darstellen. So wurde aus Diphenylmetaphenylendiamin und p-Nitrosomonomethylnaphtylamin ein sym. Anilido-N-Methyl-Rosindulin, aus Diphenylmetaphenylendiamin und p-Nitrosomonoäthylanilin ein sym. Anilido-N-Äthylindulin erhalten.

Dass nun im Gegensatz zu den Nitrosoverbindungen vom Typus des p-Nitrosomonoäthylanilins das α-Nitroso-β-naphtylamin eine primäre Base ist, hierfür giebt seine Fähigkeit sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt zu kondensieren einen Beweis. Dargestellt wurde ein Kondensationsprodukt von α-Nitroso-β-naphtylamin und Salicylaldehyd.

Zu erwähnen ist noch, dass das p-Nitrosomonoäthylanilin gut krystallisierende Doppelverbindungen mit Metallsalzen bildet. Dargestellt wurde eine Doppelverbindung von p-Nitrosoäthylanilin (3 Mol.) und Silbernitrat (1 Mol.), ferner eine Doppelverbindung von 3 Mol. Mercurichlorid und 2 Mol. p-Nitrosoäthylanilin.

Darstellung von Monomethyl-α-naphtylamin.

Ludwig Landshoff[1]) hatte das Monomethyl-α-naphtylamin zuerst dargestellt durch direktes Einleiten von Chlormethyl in α-Naphtylamin. Dabei hatte er ein Gemisch von unverändertem salzsauren α-Naphtylamin, Dinaphtylamin und Monomethylnaphtylamin vom Siedepunkt 293 erhalten.

Nach dem Trennen des Gemisches betrug die Ausbeute an Monomethylnaphtylamin nur 25%. Auch Paul Hepp hatte durch direkte Einwirkung von Jodmethyl auf Anilin keine nennenswerte Ausbeute an Methylanilin erhalten. Er änderte daher sein Verfahren, indem er sich nach Bunge der Natriumverbindung des Acet-

[1]) B. 11, 638.

anilids[1]) bediente, die er leicht in die Methylacetylverbindung überführte, aus der er wiederum leicht durch Verseifen zur Base gelangte.

Diese Methode wandte ich an um zum Monomethyl-α-naphtylamin zu gelangen. Zunächst wurde das α-Acetnaphtalid nach Liebermann[2]) aus α-Naphtylamin und Eisessig dargestellt. Zur Beschleunigung der Reaktion wurde zweckmässig etwas Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach mehrstündigem Kochen der Masse am Rückflusskühler erstarrte dieselbe nach dem Erkalten zu einem steifen Brei. Derselbe wurde gut mit Wasser verrieben und nach dem Auswaschen der unveränderten Essigsäure aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Liebermann giebt an, dass auf diese Weise das Produkt noch durch Farbstoff verunreinigt sei, und dass er nur durch Umkrystallisieren aus viel heissem Wasser zu einem reinen Produkt gelangt sei. Da jedoch das α-Acetnaphtalid nur sehr schwer in Wasser löslich ist, so zog ich den Alkohol als Krystallisationsmittel vor, kochte eine Weile mit Tierkohle und erhielt so nach zweimaligem Umkrystallisieren ein völlig reines weisses Produkt in schön seidenglänzenden verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 159°.

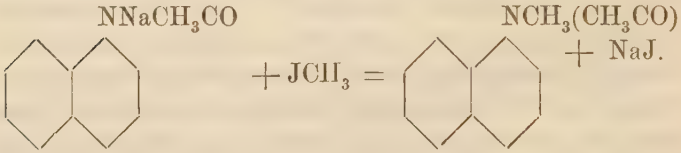
Das so erhaltene α-Acetnaphtalid wurde darauf nach der schon erwähnten Heppschen Methode in die Natriumverbindung übergeführt. Das α-Acetnaphtalid wurde in getrocknetem Xylol gelöst und zu der heissen Lösung die berechnete Menge Natrium zugegeben. Dasselbe war vorher nach der von Lassar-Cohn[3]) angegebnen Methode in gekörnten Zustand übergeführt worden. Das Natrium löst sich unter Wasserstoffentwicklung und die Natriumverbindung

$$C_{10}H_7NNaCH_3CO$$

[1]) Annal. Chem Supplem. VII, 122.
[2]) Annal. 183.
[3]) Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden S. 271.

scheidet sich als weisser amorpher Körper ab. Ist alles Natrium in Lösung gegangen, so fügt man durch den gutwirkenden Rückflusskühler einen Überschuss von Jodmethyl in kleinen Portionen hinzu.

Die Reaktion verläuft ziemlich heftig:



Das Jodnatrium scheidet sich aus, während das Monomethylacetnaphtalid in Lösung geht. Das Natriumjodid wird nach mehrmaligem Aufkochen heiss abfiltriert. Nach dem Erkalten des Filtrats scheidet sich zunächst das eventuel unverändert gebliebene α-Acetnaphtalid aus. Nach dem Filtrieren wird das Xylol z. T. abdestilliert. Es scheidet sich dann das α-Monomethylacetnaphtalid in noch unreinen Krystallen ab. Nach dem Behandeln mit Tierkohle und Alkohol scheiden sich im evacuierten Exsiccator reine Krystalle von α-Monomethylacetnaphtalid vom Schmelzpunkt 97 bis 98° ab. Durch Verseifen mit Alkali resultierte dann das Monomethylnaphtylamin vom Siedepunkt 293°. Leider war die Ausbeute sehr gering, was wohl hauptsächlich daran lag, dass das α-Acetnaphtalid vom Natrium selbst in feinst verteiltem Zustande nur schwer angegriffen wurde, da sich die Natriumkügelchen schnell mit einer Hülle der ausgeschiednen Natriumacetylverbindung umgaben, was selbst durch häufiges Schütteln des Reaktionskolben nicht verhindert werden konnte.

Es wurde daher der Versuch gemacht, ob sich vielleicht mit der stärker saueren Formylverbindung ein besseres Resultat erzielen liess. Das Formyl-α-naph-

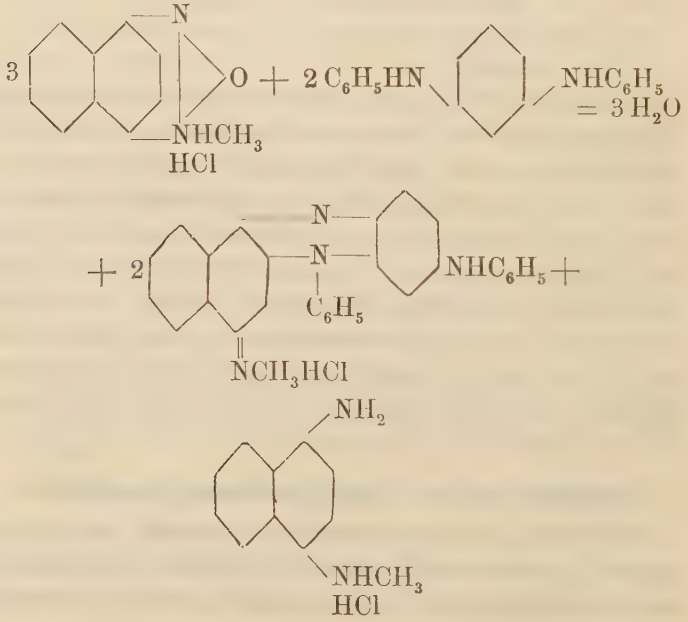
tylamin wurde nach den Angaben von Tobias[1]) analog der Acetylverbindung dargestellt. Der Schmelzpunkt der schönen seidenglänzenden Formylverbindung liegt bei 138,5°.

Die Formylverbindung wurde in Methylalkohol gelöst mit 1 Mol. Natriummethylat versetzt. Darauf wurde die methylalkoholische Lösung mit 1 Mol. Jodmethyl am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Verlief die Reaktion in der gewünschten Weise, so musste sich das Jodnatrium wenigstens zum Teil abscheiden. Da dies nicht geschah, wurde der Versuch unter Druck wiederholt, doch trat auch dann keine Abscheidung von Jodnatrium ein. Auf Zusatz von Wasser zu der methylalkoholischen Lösung wurden missfarbene Niederschläge erhalten, deren Schmelzpunkte darauf hinwiesen, dass man es mit der nur wenig verändertem Formylverbindung zu thun hatte. Der Versuch wurde jetzt wie anfangs bei der Acetylverbindung mit gekörntem Natrium wiederholt. Doch auch hierbei war es nicht möglich alles Natrium in Lösung zu bringen. Nach dem Erkalten wurde ein Überschuss von Jodmethyl zugegeben und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler vorsichtig erhitzt. Nachdem die Umwandlung, soweit man es beobachten konnte, vor sich gegangen war, wurde nach nochmaligem Aufkochen filtriert. Die unveränderte Formylverbindung scheidet sich beim Erkalten ab. Das Benzol wurde dann völlig abdestilliert und die als dunkles Öl restierende Methylformylverbindung[2]) mit verdünnter Schwefelsäure verseift. Ist alles in letztrer gelöst so wird noch einige Zeit gekocht, dann durch ein nasses Filter filtriert und mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Die sich als dunkles Öl abscheidende Base wird

[1]) B. 15, 2443.
[2]) Comstock und Weeler Am. 13, 515.

noch beim Erwärmen eine schön blau-violette Färbung auf. Lässt man einige Zeit stehen, so setzt sich eine krystallinische bronzefarbne Masse, das salzsaure Salz eines blauen Farbstoffes ab. Das salzsaure Salz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schön grüner Farbe. Zusatz von Wasser fällt das Salz in rotbraunen Flocken aus. Die Base erhält man aus der alkoholischen Lösung des Salzes durch Versetzen mit Natronlauge. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser scheidet sich dann die Base in prachtvoll goldgrünen Kryställchen ab, die aus reinem thiophenfreien Benzol umkrystallisiert wurden.

Die Base schmilzt bei 225° unter Zersetzung. Sie löst sich wie das salzsaure Salz in konzentrierter Schwefelsäure mit schöner tiefgrüner Farbe. Die Reaktion bei der Bildung des Farbstoffs, welcher als symetr. Anilido-N-Methyl-Rosindulin angesprochen wurde, verläuft folgendermassen:



Die Analyse des mehrmals unter Zusatz von Salzsäure aus Alkohol umkrystallisierten salzsauren Salzes des Rodindulins ergab folgende Zahlen für $C_{29}H_{23}N_4Cl$:

Angewandte Substanz = 0,2848 g,
gefundnes AgCl = 0,0935 g,

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 8,11 %	7,67 %

Angewandte Substanz zur N-Bestimmung = 0,1990 g ergaben bei 15° C. und 748 mm B. 20,4 ccm N.

Angewandte Substanz zur Verbrennung = 0,1326 g,
gefunden 0,0644 g H_2O,
0,3668 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet:
C = 75,4 %,	75,24 %,
H = 5,1 %.	4,97 %,
N = 11,81 %.	12,10 %.

Darstellung des Paranitrosomonoäthylanilins aus Monoäthylphenylnitrosamin mittelst alkoholischer Salzsäure.

Ein Teil Monoäthylphenylnitrosamin, erhalten aus Monoäthylanilin und Natriumnitrit[1]), wurde in zwei Teilen Äther gelöst und in die Lösung in der Kälte unter fortwährendem Umschütteln vier Teile starker alkoholischer Salzsäure eingetragen. Die ätheralkoholische Lösung scheidet dann das salzsaure Salz des p-Nitrosoäthylanilins aus, welches dann vom Lösungsmittel befreit und mit Ätheralkohol auf der Saugpumpe möglichst ausgewaschen, durch Behandeln mit Sodalösung in die freie Base übergeführt werden konnte. Diese Umlagerung geht aber nicht glatt vor sich, und ich möchte eine Erscheinung, die ich jedes Mal bei der Darstellung des p-Nitrosoäthylanilins zu beobachten Gelegenheit hatte, nicht unerwähnt lassen. Eine Erklärung für dieselbe habe ich bereits zu geben versucht.

[1]) B. 19, 2991.

Hat man nämlich eine gewisse Menge der alkoholischen Salzsäure in die ätherische Lösung des Nitrosamins eingetragen, so scheidet sich eine beträchtliche Menge eines Salzes ab, fügt man dann den Rest der alkoholischen Salzsäure in kleinen Portionen hinzu, so kann man ein Zunehmen der ausgeschiednen Salzmasse nicht mehr beobachten. Dahingegen tritt fast regelmässig eine mehr oder weniger starke Gasentwicklung auf, wenn man auch durch sehr starkes Abkühlen dies zu verhindern suchte. Diese Gasentwicklung, welche wohl auf eine Bildung von Nitrosylchlorid zurückzuführen ist, beeinträchtigt die Ausbeute an Nitrosoverbindung wesentlich.

Diesem Übelstande liess sich jedoch auf folgende Weise abhelfen. Sobald alle alkoholische Salzsäure in die ätherische Lösung eingetragen war, und ein Zunehmen der ausgeschiednen Salzmasse nicht mehr wahrzunehmen war, wurde die Lösung rasch von dem Salze auf der Saugpumpe abfiltriert und dann das Filtrat in der Kälte sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden war stets der betreffende Kolben angefüllt mit einer zu einem dicken Brei erstarrten Masse von oft sehr schön ausgebildeten Krystallen der salzsauren Nitrosobase. Diese liess sich dann leicht nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther in die Base überführen. Zunächst wurde das Salz auf Thontellern vom Alkohol befreit, dann in Wasser gelöst. Auf Zusatz von Sodalösung wurde die Base in schön grünen Blättchen abgeschieden. Durch nochmaliges Lösen in verdünnter Salzsäure und darauf folgendem Ausfällen mit Natriumcarbonat liess sie sich rein erhalten, event. konnte sie aus Benzol umkrystallisiert werden.

Wollte man nun aber auch aus dem zuerst abgeschiednen Salze die Nitrosobase isolieren, so zeigte es sich schon beim Auswaschen, dass man es gar nicht

mit der Nitrosobase zu thun hatte. Beim Auswaschen verschwand die gelbe Farbe der Salzmasse, die nur von der anhaftenden Flüssigkeit herrührte. Es hinterblieb eine völlig weisse Salzmasse, welche sich als fast reines salzsaures Äthylanilin identifizieren liess. Mit Alkali wurde leicht die freie sekundäre Base isoliert, welche sich schon durch ihren scharfen Siedepunkt 204° als solche erkennen liess. Von 200 g angewandten Äthylanilin wurden auf diese Weise erhalten circa 120 g Nitrosoäthylanilin und 60 g unverändertes Äthylanilin.

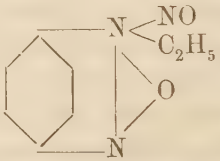
Darstellung des p-Nitrosomonoäthylphenylnitrosamins.

O. Fischer und E. Hepp haben gezeigt, dass aus den p-Nitrosobasen wiederum mittelst Natriumnitrit Nitrosamine dargestellt werden können. Demgemäss liess sich auch aus dem p-Nitrosomonoäthylanilin ein Nitrosamin darstellen. Hierzu wurde die Nitrosobase in etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und darauf zu der durch ein feuchtes Filter filtrierten Lösung unter gutem Kühlen und Schütteln eine concentrierte wässrige Lösung von 1 Mol. Natriumnitrit allmählich zugegeben. Das Nitrosonitrosamin scheidet sich dann bald in blassgrünen Flocken ab, die zum Schluss der Reaktion den Kolben breiartig erfüllen.

Nach dem Absaugen und Waschen der abgeschiedenen Verbindung mit Wasser wurde dieselbe in warmen absoluten Alkohol gelöst. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser bis zur Trübung liess sich das p-Nitrosomonoäthylphenylnitrosamin in prachtvollen grünen, langen, spiessigen Nadeln, die mit Wasserdampf flüchtig waren und den Schmelzpunkt 81,5° zeigten, erhalten.

Verhalten des p-Nitrosomonoäthylphenylnitrosamins gegen Reduktionsmittel.

Kommt dem p-Nitrosomonoäthylphenylnitrosamin die Konstitutionsformel



zu, so liegt die Annahme nahe, dass man mittelst nicht zu starker Reduktionsmittel zu einem Hydrazin werde gelangen können. Es wurden daher unter verschiedenartigen Bedingungen Versuche angestellt, die aber leider nicht zu dem gewünschten Resultat führten. Es wurden zunächst Versuche mit Zinkstaub und Eisessig angestellt. So wurden 5 g des Nitrosonitrosamins in 25 g Eisessig eingetragen, dann bis zur Lösung Alkohol hinzugefügt, und darauf die gut gekühlte Lösung allmählich in eine Suspension von 30 g Zinstaub in ebensoviel Alkohol eingetragen.

Die grüne Lösung der Nitrosoverbindung wurde fast momentan entfärbt, jedoch schon beim Abfiltrieren des Zinkstaubs nach beendigter Reduktion wurde die reduzierte Flüssigkeit schnell durch den Sauerstoff der Luft wieder oxydiert, was sich durch das schnelle Dunkelfärben erkennen liess.

Wurde nach dem Absaugen des Zinkstaubs die Reaktionsflüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht, so fand ebenfalls trotz guten Kühlens und vorsichtigem Zusatz der Lauge eine Zersetzung statt, was sich an dem Auftreten starken Ammoniakgeruchs erkennen liess. Wurde statt Natronlauge zum Alkalischmachen Sodalösung angewandt, so war die Ammoniakentwicklung etwas geringer. Nach dem Ausschütteln mittelst Äther und dem Trocknen und Abdampfen desselben blieb ein

dunkles leicht zersetzliches Öl zurück, das in grosser Kälte erstarrte. Selbst der abgedampfte Äther zeigte nicht geringe Mengen von Ammoniak. Das Reduktionsprodukt zeigte deutlich die Liebermannsche Nitrosoreaktion, es reduzierte ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung jedoch selbst nicht nach längerem Erhitzen. Um das Produkt in eine analysierbare Form zu bringen wurde versucht, es mit Aldehyden zu kondensieren. Leider misslang dieser Versuch vollständig. Auch verschiedene Versuche unter veränderten Bedingungen zu einem analysierbaren Körper zu gelangen, scheiterten an der grossen Zersetzlichkeit des Reduktionsproduktes.

Einen besseren Erfolg hingegen hatte der Versuch, das p-Nitrosoäthylphenylnitrosamin mit Natriumamalgam zu reduzieren. Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt. In die alkoholische Lösung des p-Nitrosoäthylphenylnitrosamins wurde in der Kälte allmählich ein grosser Überschuss 3 %igen Natriumamalgams eingetragen. Die ursprünglich schön grüne Lösung färbte sich schnell rotbraun, und bald schied sich ein gelber voluminöser Niederschlag ab, dabei wurde die Temperatur möglichst auf c. 10° gehalten. Konnte auf weiteren Zusatz von Natriumamalgam ein Zunehmen des Niederschlags nicht mehr beobachtet werden, so wurde derselbe möglichst vom Quecksilber getrennt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen, darauf auf Thontellern gut getrocknet. Aus dem Filtrat konnte noch ein Teil des Reduktionsproduktes mit Wasser ausgeschieden werden. Nach dem Trocknen wurde die Masse mehrere Mal mit Benzol ausgekocht. Es zeigte sich hierbei, dass nur ungefähr die Hälfte des Reduktionsproduktes sich in Benzol löste. Der in Benzol unlösliche Teil wurde mit Wasser aufgekocht. Auf Zusatz von verdünnter Säure fiel dann ein gelblich weisser Niederschlag aus, der leicht von Äther aufgenommen wurde. Nach dem Ver-

dampfen des Äthers blieb ein gelbbrauner Rückstand, der beim Versuche, ihn umzukrystallisieren, ausserordentlich leicht verharzte und infolgedessen nicht näher untersucht wurde. Der in Benzol lösliche Teil des Reduktionsproduktes zeigte dagegen eine relativ grosse Beständigkeit.

Nach dem Einengen der Benzollösung krystallisierte der Körper in schönen gelben Nadeln aus, die in heissem Alkohol verhältnismässig leicht, in kaltem dagegen sehr schwer löslich waren. Infolgedessen liess sich der Körper durch Umkrystallisieren aus Alkohol bequem reinigen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 171°.

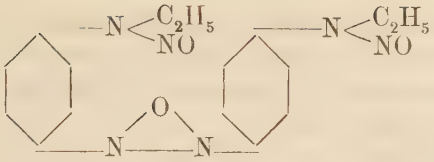
Der Körper zeigte deutlich die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Seine Analyse ausgerechnet auf die Formel $C_{16}H_{18}N_6O_3$ ergab folgende Zahlen:

angewandte Substanz = 0,1265 g ergaben 27,5 ccm N bei 732 mm B. und 14° C.

angewandte Substanz = 0,165 g,
gefunden 0,3402 g CO_2,
0,0811 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 56,24 %,	56,14 %,
H = 5,45 %,	5,23 %,
N = 24,62 %.	24,56 %.

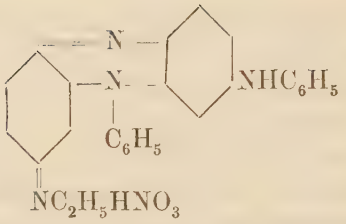
Die Molekulargewichtsbestimmung des Körpers, welche Herr Dr. Fuchs nach der Beckmannschen Siedepunktserhöhungsmethode auszuführen die Freundlichkeit hatte, ergab die beiden Werte 337,61 und 342,53. Auf Grund der Analysenresultate und der Melekulargewichtsbestimmung wurde der Körper als ein Azoxykörper angesprochen von der Formel:



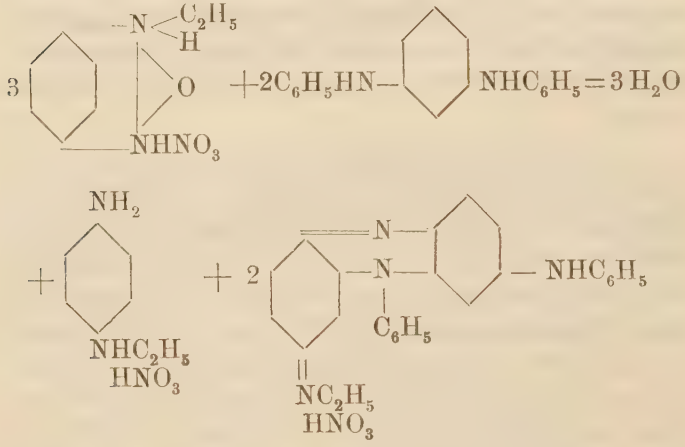
welche das dem in der That gefundenen Molekulargewicht entsprechende Molekulargewicht 342 verlangt.

Analog der Farbstoffkondensation des p-Nitrosomonomethylnaphtylamin mit Diphenylmetaphenylendiamin wurde der Versuch gemacht, auch das p-Nitrosomonoäthylanilin mit Diphenylmetaphenylendiamin zu kondensieren.

5 g p-Nitrosomonoäthylanilin wurden in 50 ccm absoluten Alkohol gelöst und diese Lösung mit 2 g 40 % Salzsäure versetzt. Setzt man hierzu 5,8 g Diphenylmetaphenylendiamin, so tritt schon in der Kälte die Farbstoffbildung ein. Die Flüssigkeit färbt sich tief blau. Beschleunigt wurde die Reaktion durch Erwärmen. Das salzsaure Salz scheidet sich alsbald als bronzefarbnes Pulver ab, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe löste. Auf Zusatz von Wasser färbte sich die Lösung wieder tief blau. Da sich das salzsaure Salz nicht krystallisieren liess, auch die Base nicht in reiner Form abgeschieden werden konnte, wurde in analoger Weise das salpetersaure Salz dargestellt, welches im Übrigen dem salzsauren Salz völlig glich. Auch dieses lässt sich nicht durch Umkrystallisieren reinigen, weshalb versucht wurde, durch wiederholtes Lösen in Alkohol und darauffolgendem Ausfällen mit Äther ein reineres Produkt zu erhalten. Doch auch von dem auf diese Weise behandelten Salze liessen sich keine genauen Analysenresultate erzielen. Die verschiednen Analysen deuten jedoch alle mit mehr oder weniger Genauigkeit auf die Indulinformel:



hin, wonach die Bildung des Farbstoffs sich analog der Bildung des Rosindulins durch folgende Gleichung illustrieren liesse:

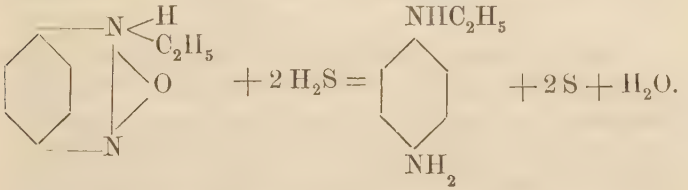


Verhalten des p-Nitrosomonoäthylanilins gegen Reduktionsmittel.

Mittelst Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure hatte O. Fischer und E. Hepp[1]) aus dem p-Nitrosomonoäthylanilin das Monoäthylparaphenylendiamin erhalten. Es wurde nun versucht, mit alkalischen Reduktionsmitteln, wie Natriumamalgam zu einem Azoxykörper zu gelangen. Es war allerdings die Einwirkung auf die Nitrosobase unverkennbar, erstens

[1]) B. 19, 2994.
[2]) B 8, 616.

an dem Farbenumschlag aus grün in rotbraun, wie auch an dem auftretenden Carbylamingeruch. Trotzdem gelang es nicht, das Reduktionsprodukt festzuhalten. Auch der Versuch, mittelst alkoholischen Kalis nach den Angaben von Schraube[1]), der bei der Behandlung von Nitrosodimethylanilin zu einem Azoxykörper gelangt war, hatte keinen positiven Erfolg. Wendet man als Reduktionsmittel Schwefelwasserstoff an, so wird aus der alkoholischen Lösung Schwefel in kleinen Kryställchen abgeschieden. Aus dem Filtrat erhält man, nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt ist, nach dem Ansäuern mit Salzsäure beim Verdunsten des Lösungsmittels farblose Krystalle von salzsaurem Äthylparaphenylendiamin, welche als solche nach ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff (tief blaue Färbung) identifiziert werden konnten. Die Reduktion verläuft demnach folgendermassen:



Zur weiteren Charakterisierung des p-Nitrosoäthylanilins dienten noch folgende Versuche:

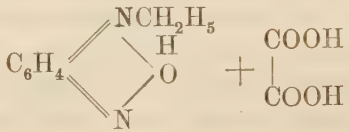
Von den Salzen desselben war schon von der Darstellung der Base her das salzsaure Salz bekannt.

Das pikrinsaure Salz des Nitrosoäthylanilins wurde erhalten durch Zusammengeben äquimolekularer Mengen der Base und der Säure, die beide in Äther gelöst waren. Es scheidet sich dabei das gelbe Pikrat in kleinen Kryställchen ab. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Aus letzterem umkrystallisiert wurde das Pikrat in dunkelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 131° erhalten.

[1]) B. 8, 616.

Ferner wurden dargestellt ein neutrales gelbgrünes und ein saures Oxalat der Base. Das hellgrüne saure Oxalat bräunt sich beim Erhitzen und schmilzt bei 124° unter Zersetzung.

Seine Analyse ergab folgende Zahlen:



angewandte Substanz = 0,1682 g,
gefunden 0,0805 g H_2O,
0,3103 g CO_2.

0,191 g angewandte Substanz ergaben 20,2 ccm N bei 740 mm B. und 22° C.

Gefunden:	Berechnet:
C = 50,29 %	50 %
H = 5,31 %	5 %
N = 11,66 %	11,67 %

Versetzt man eine alkoholische Lösung von p-Nitrosoäthylanilin mit einer wässrigen Lösung von Silbernitrat, so scheidet sich bald ein brauner krystallinischer Niederschlag ab. Nach dem Abfiltrieren und Waschen desselben mit verdünntem Alkohol wurde derselbe aus stark verdünntem warmen Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet sich die Silberverbindung in schönen dunkelgrünen, metallglänzenden Kryställchen ab. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 121°.

Die Analyse ergab, dass 3 Mol. Base und 1 Mol. Silbernitrat zusammengetreten waren. Sie ergab die Zahlen:

0,169 g angewandte Substanz ergaben 24,4 ccm N bei 737 mm B. und 22° C,
0,2526 g angewandte Substanz ergaben 0,0587 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
N = 15,84 %	15,8 %
Ag = 17,49 %	17,42 %

In gleicher Weise liess sich auch eine Verbindung der Nitrosobase mit Mercurichlorid darstellen. Eine alkoholische Lösung der Base wurde mit einer wässrigen Lösung von Mercurichlorid versetzt. Alsbald wurde ein voluminöser krystallinischer rötlicher Niederschlag abgeschieden. Derselbe wurde aus viel heissem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet sich dann die Quecksilberverbindung in feinen rotbraunen Nadeln ab, die strahlenförmig zu Büscheln vereinigt sind. Die Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich. In kaltem Alkohol, leichter in warmen löst sie sich mit grüner Farbe. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 142°.

Bei der Analyse ergaben sich bei der Chlor- und bei der Quecksilberbestimmung Schwierigkeiten infolge der Löslichkeit des Chlorsilbers in Mercurinitratlösung, weshalb für Chlor und Quecksilber nur annähernde Werte erhalten wurden.

0,2282 g angewandte Substanz ergaben 10,4 ccm N bei 22° C. u. 739 mm B.

Die Stickstoffbestimmung ergab 5,02 % N zu 5,03 % N der Theorie nach, wenn 3 Mol. Mercurichlorid mit 2 Mol. Base zusammentreten.

Verhalten des α-Nitroso-β-naphtylamins gegen Aldehyde.

Gleiche Moleküle p-Nitrobenzaldehyd und α-Nitroso-β-naphtylamin, das mir von Herrn Prof. Fischer gütigst zur Verfügung gestellt wurde, wurden in absolutem Alkohol gelöst und am Rückflusskühler auf dem Wasserbad mehrere Stunden erhitzt. Hierbei trat keine Kondensation ein. Auch der Versuch, durch mehrstündiges Erhitzen im Rohr auf 120° zu einem Kondensationsprodukt zu gelangen, hatte keinen Erfolg. Einen besseren Erfolg hatte der Versuch, das α-Nitroso-β-naphtylamin mit Salicylaldehyd zu kondensieren. Die

äquimolekularen Mengen beider Körper wurden für sich in einem Kölbchen mehrere Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Darauf wurde die dickflüssige Reaktionsmasse mit Alkohol und Äther behandelt. Dabei scheidet sich ein grünes krystallinisches Pulver ab, das nach dem Auswaschen mit Äther aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Körper zeigt den Schmelzpunkt 270°.

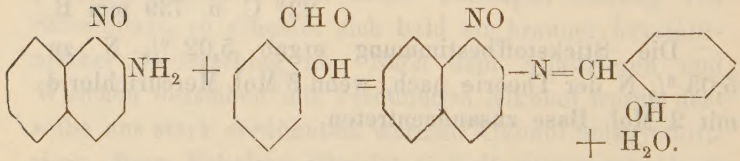
0,1608 g angewandte Substanz ergaben 14,6 ccm N bei 17° C. und 740 mm B.,

0,1529 g angewandte Substanz ergaben 0,4146 g CO_2, 0,0645 g H_2O.

Seine Analyse berechnet auf die Formel $C_{17}H_{12}N_2O_2$ ergab folgende Zahlen:

Gefunden:	Berechnet:
C = 73,95 %,	73,91 %,
H = 4,68 %,	4,34 %,
N = 10,24 %.	10,15 %.

Demnach verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



Lebenslauf.

Endest-Unterzeichneter ist geboren am 24. April 1868 in Görlitz in Schlesien als Sohn des im Jahre 1878 dortselbst verstorbenen Fabrikbesitzers Gustav Apitzsch. Der Unterfertigte besuchte zunächst eine Privatvorschule in Görlitz, von Ostern 1878 ab das städtische Gymnasium ebendaselbst. Ostern 1881 verliess Unterfertigter Görlitz und erhielt bis Ostern 1884 Privatunterricht in Tiefenfurth bei Kohlfurth in Schlesien. Darauf nach Görlitz zurückgekehrt, besuchte Unterzeichneter wieder das Gymnasium zu Görlitz, woselbst er Michaelis 1889 das Abiturientenexamen bestand. Unterfertigter bezog dann die Universität München, um Naturwissenschaften zu studieren. Nach 4 Semestern ging Unterfertigter nach Erlangen, woselbst er bis zum Sommersemester 1894 studierte. Die letzten Semester war Unterfertigter unter Anleitung des Herrn Professor Dr. Otto Fischer mit der Anfertigung einer Arbeit über Nitrosobasen beschäftigt. Ausserdem hatte er in München Vorlesungen der Herren Professoren Adolf von Bayer, Lommel, Groth, Frh. v. Pechmann gehört, in Erlangen die der Herren Professoren Otto Fischer, Hilger, Wiedemann, Oebbeke, Beckmann, Paal und der Herren Privatdozenten Ebert, Knoblauch, Fleischmann und Busch.

H. Apitzsch.